

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-256331  
 (43)Date of publication of application 21.09.1999

BAA  
Sept 21, 1999

(51)Int.CI.

C23C 16/26  
 C23C 16/50

(21)Application number : 10-064923

(71)Applicant : ULVAC CORP

(22)Date of filing : 16.03.1998

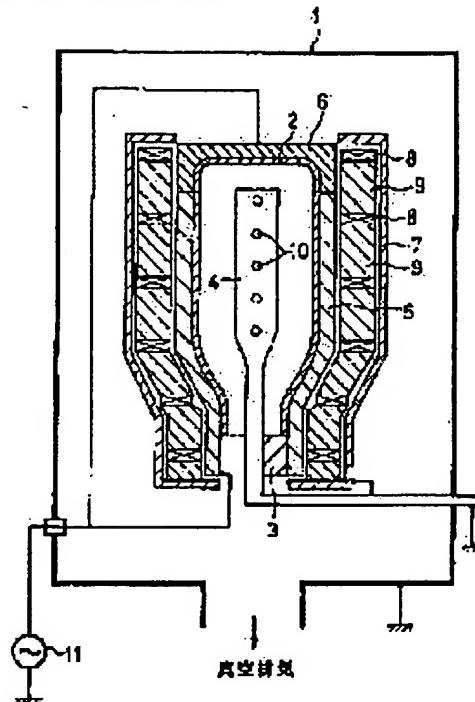
(72)Inventor : ZENITANI TOSHIHIRO  
 HIBINO NAOKI  
 INAGAWA KONOSUKE  
 OTA YOSHIFUMI

**(54) FORMING METHOD OF DIAMONDLIKE CARBON FILM AND DEVICE FOR PRODUCING IT**

**(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a device capable of checking the transmission of a gas in a plastic vessel, without generating a damage to the inner wall face of the vessel even to the cleaning of the inner wall and capable of being repeatedly used.

**SOLUTION:** At the time of forming a diamondlike carbon film on the inner wall face of a plastic vessel 2, as a means of reinforcing plasma for promoting the cracking of a gaseous hydrocarbon raw material, a magnetic field is generated in the vicinity of the inner wall face of the plastic vessel, the number of times of the collision between electrons captured thereby and the gaseous hydrocarbon raw material is increased to accelerate the forming rate of the diamondlike carbon film, further, a negative self-bias voltage is generated on the inner wall face of the vessel and the cracked hydrocarbon ion seeds, carbon ions and hydrogen ions are made incident thereon to form the dense diamondlike carbon film.



**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 16.01.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(書誌+要約+請求の範囲)

- (19)【発行国】日本国特許庁(JP)  
(12)【公報種別】公開特許公報(A)  
(11)【公開番号】特開平11-256331  
(43)【公開日】平成11年(1999)9月21日  
(54)【発明の名称】ダイヤモンド状炭素膜形成方法及び製造装置  
(51)【国際特許分類第6版】

C23C 16/26  
16/50

【FI】

C23C 16/26  
16/50

【審査請求】未請求

【請求項の数】5

【出願形態】OL

【全頁数】5

(21)【出願番号】特願平10-64923

(22)【出願日】平成10年(1998)3月16日

(71)【出願人】

【識別番号】000231464

【氏名又は名称】日本真空技術株式会社

【住所又は居所】神奈川県茅ヶ崎市萩園2500番地

(72)【発明者】

【氏名】錢谷 利宏

【住所又は居所】千葉県山武郡山武町横田523 日本真空技術株式会社千葉超材料研究所内

(72)【発明者】

【氏名】日比野 直樹

【住所又は居所】千葉県山武郡山武町横田523 日本真空技術株式会社千葉超材料研究所内

(72)【発明者】

【氏名】稻川 幸之助

【住所又は居所】千葉県山武郡山武町横田523 日本真空技術株式会社千葉超材料研究所内

(72)【発明者】

【氏名】太田 賀文

【住所又は居所】千葉県山武郡山武町横田523 日本真空技術株式会社千葉超材料研究所内

(74)【代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】北村 欣一 (外3名)

(57)【要約】

【課題】プラスチック容器において、ガスの透過を阻止することが可能で、容器内壁の洗浄に対しても内壁面に損傷を生じせしめることのない、また、繰り返し使用可能なもの。

【解決手段】プラスチック容器内壁面にダイヤモンド状炭素膜を形成するに際し、原料炭化水素ガスの分解を促進するためのプラズマの増強手段としてプラスチック容器内壁面近傍に磁場を発生させ、それにより捕捉された電子と原料炭化水素ガスとの衝突回数を多くしてダイヤモンド状炭素膜の生成速度を大きくし、また、その容器内壁面には負の自己バイアス電圧を生じさせて分解した炭化水素イオン種や炭素イオン及び水素イオンを入射させて緻密なダイヤモンド状炭素膜を形成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 プラズマCVD法により、プラスチック容器内壁面にダイヤモンド状炭素膜を形成するに際し、原料炭化水素ガスの分解を促進するためのプラズマの増強手段としてプラスチック容器内壁面近傍に磁場を発生させ、それにより捕捉された電子と原料炭化水素ガスとの衝突回数を多くしてダイヤモンド状炭素膜の生成速度を大きくし、また、該容器内壁面には負の自己バイアス電圧を生じさせて分解した炭化水素イオン種や炭素イオン及び水素イオンを入射させて緻密なダイヤモンド状炭素膜を形成することを特徴とするダイヤモンド状炭素膜の形成方法。

【請求項2】 上記プラスチック容器内壁面近傍に磁場を発生させ、該容器を包むように配置された陰極に高周波、もしくは低周波、もしくは直流負の高電圧を印加して、該容器内部に設置された陽極との間にマグネットロン放電を持続さ

せ、原料炭化水素ガスをはやい速度で分解させて該容器内壁面にはやい速度で緻密なダイヤモンド状炭素膜を形成する請求項1記載のダイヤモンド状炭素膜の形成方法。

【請求項3】上記原料水素ガスが、飽和炭化水素、不飽和炭化水素及び芳香族炭化水素から選ばれる炭化水素の単体ガス又はそれらの混合ガスであることを特徴とする請求項1又は2記載のダイヤモンド状炭素膜の形成方法。

【請求項4】上記原料炭化水素ガスの導入と同時に、水素、窒素、酸素もしくはアルゴンガスの単体ガス、又はそれらの混合ガスを導入することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のダイヤモンド状炭素膜の形成方法。

【請求項5】真空槽内に、処理されるプラスチック容器を収容する空間、該プラスチック容器の外壁形状の輪郭に沿つた内面形状を有しかつ該プラスチック容器の外側周辺に設けられる陰極、該陰極で囲まれた該空間内に設けられるガス噴出口を有する内部陽極、該陰極の外側周辺に設けられる複数のリング状磁石、該磁石と該磁石が設けられる領域以外の陰極外側周辺に該磁石に接して設けられる絶縁物とを包むようにかつ端部が該陰極に近くなるように配置される放電防止用陽極、及び該処理されるプラスチック容器をその口部先端の少なくとも一部で支持するための絶縁物を設けてなり、該陰極は、固定された第一陰極部分及び取り外し可能な第二陰極部分で構成され、該プラスチック容器をこれを支持するための該絶縁物の上に設置した後に、第二陰極部分で蓋をして一体物の陰極になるようになっており、該プラスチック容器支持用絶縁物は、該第一陰極部分と該内部陽極との間に該プラスチック容器内が真空に排気可能であるように設けられていることを特徴とするダイヤモンド状炭素膜の製造装置。

## 詳細な説明

### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プラスチック容器にダイヤモンド状炭素膜を形成するための方法及び製造装置に関し、特にプラズマCVD法により飲料用や医療用に使用されるプラスチック容器にガスバリヤー性に優れたダイヤモンド状炭素膜を形成するための方法及び製造装置に関するものである。

#### 【0002】

【従来の技術】プラスチック容器は食品分野や医薬品分野等の多数の分野で包装容器として多用されているが、プラスチック素材そのままの状態で用いられている。

【0003】例えば、ポリエチレンテレフタレート樹脂ボトル(通称ペットボトル)は透明性、ガスバリヤー性に優れているため、しょう油等の調味料、生ビール等のアルコール飲料、コーラ等の清涼飲料、洗剤等の包装容器として多用されている。

【0004】また、ポリオレフィン樹脂は、耐薬品性に優れているため、包装関連のみならず、種々の医療分野で容器素材として多用されている。

【0005】以上のほかに、数多くの材質のプラスチックスが、食品、医療関連のみならず、いろいろな分野で利用されている。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】従来のプラスチック容器は素材そのままの状態で使用されているので、容器壁を酸素や二酸化炭素のような気体が透過したり、また、壁面に有機化合物が収着してしまうという特性を有するため、内容物が変質するなどの問題があった。例えば、炭酸飲料をプラスチック容器に保存した場合、大気中の酸素がプラスチック容器壁を透過したり、あるいは逆に炭酸飲料に含まれる炭酸ガスが容器外に透過するため品質に劣化をきたし、長期保存が不可能であった。また、医薬用に使用されるプラスチック容器は耐薬品性には優れているものの、ガス透過度が大きく、これもまた医薬品の変質を起すため長期保存の点で問題があった。また、プラスチックは硬さが小さいため、繰り返し使用するために行われる容器内壁の洗浄に対して容器内壁面に損傷が発生し、多数回の使用には問題があった。

【0007】本発明は、上記のような従来のもののもつ問題を解決するもので、プラスチック容器内壁面を硬くて緻密な構造を有し、かつ耐薬品性にも優れているダイヤモンド状炭素(以下、“DLC”(diamond like carbon)とも称す)膜で被覆して、ガスの透過を阻止することが可能で、かつ容器内壁の洗浄に対しても内壁面に損傷を生じせしめることのない、繰り返し使用可能なプラスチック容器とする、プラスチック容器内壁面にダイヤモンド状炭素膜を形成する方法及びその製造装置を提供することを目的としている。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明のプラスチック容器内壁面にガスバリヤー膜を形成する方法及びその製造装置は、ガスの透過を阻止し、繰り返し洗浄にも耐え得る、包装用プラスチック容器を得るために、容器内壁面に硬くて緻密な、耐薬品性にも優れているDLC膜を形成する方法及び装置である。

【0009】DLC膜を形成するには、炭化水素ガスをプラズマにより分解して堆積させる、いわゆるプラズマCVD法を用いる。ただし、本発明の特徴は高密度のプラズマの生成にあり、炭化水素ガスの分解を促進するための増強手段としてプラスチック容器内壁面近傍にリング状磁石を用いて磁場を発生させ、それにより捕捉された電子と原料炭化水素ガスとの衝突回数を多くしてDLC膜の生成速度を大きくするものである。容器の外側周辺に配置した陰極に高周波電位、低周波電位、あるいは負の直流高電圧を印加し、容器の内側に配置した内部電極は陽極(接地電位)にする。陰極と陽極との間に放電が起り、容器内壁面で陰極近傍には負の自己バイアス電圧が生じて、炭化水素の分解によりできた炭化水素イオン種や炭素イオン及び水素イオンが容器内壁面に入射して緻密なDLC膜が非常にやすく生成速度で形成される。

【0010】磁場を発生させるリング状磁石には永久磁石又は電磁石を用い、陰極に印加する電位は、上記したように、高周波電位、低周波電位、又は負の直流電圧のいずれでもよい。

【0011】原料炭化水素ガスとしては特に制限はなく、一般式:  $C_mH_n$ (ただし、m及びnは整数である。)で表される炭化水素ガスが使用できる。このような炭化水素ガス( $C_mH_n$ )は、プラズマ中で電子と衝突してイオン化状態の  $C_m^+H_n^+$ (ただし、m'及びn'は整数である。)やラジカル  $C_m^{\cdot}H_n^{\cdot}$ (m'及びn'は整数である。)、炭素イオン  $C^{+}$ 、 $C^{2+}$ 、 $C^{3+}$ などに変化し、さらに  $C_mH_n$ は  $C_m^+H_n^+$ と衝突して次々に新しいイオン化状態の炭化水素やラジカルの炭化水素及び炭素イオンが発生し、これにより炭素が堆積してDLC膜を形成するからである。これらの原料炭化水素ガスとしては、好ましくは、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、エイコサンなどのような飽和炭化水素、もしくはエチレン、アセチレン、プロピレン、メチルアセチレンなどのような不飽和炭化水素、もしくはベンゼン、トルエン、ナフタレンなどのような芳香族炭化水素の単体ガス、又はそれらの混合ガスが使用される。

【0012】また、上記原料炭化水素ガスの導入と同時に水素、窒素、酸素もしくはアルゴンガスの単体ガス又はそれらの混合ガスを導入してもよく、このガスの導入により、DLC膜の膜質を変え、より硬くしたり、あるいは透光性を増したりすることが可能である。

【0013】本発明に従って用いるマグネットロンプラズマCVD法を実施するための装置では、DLC膜を形成する際、プラスチック容器を包む陰極の外側にリング状磁石を配置し、磁場がプラスチック容器内壁近傍に発生するようになる。

【0014】かかるDLC膜形成装置では、真空槽内に、処理されるプラスチック容器を収容する空間、該プラスチック容器の外壁形状の輪郭に沿った内面形状を有しかつ該プラスチック容器の外側周辺に設けられる陰極、該陰極で囲まれた該空間内に設けられるガス噴出口を有する内部陽極、該陰極の外側周辺に設けられる複数のリング状磁石、該磁石と該磁石が設けられる領域以外の陰極外側周辺に該磁石に接して設けられる絶縁物とを包むようにかつ端部が該陰極に近くなるように配置される放電防止用陽極、及び該処理されるプラスチック容器をその口部先端の少なくとも

一部で支持するための絶縁物を設けてなり、該陰極は、固定され第一陰極部分及び取り外し可能の第二陰極部分で構成され、該プラスチック容器をこれを支持するための該絶縁物の上に設置した後に、第二陰極部分で蓋をして一体物の陰極になるようになっており、該プラスチック容器支持用絶縁物は、該第一陰極部分と該内部陽極との間に該プラスチック容器内が真空中に排気可能であるように設けられている。

【0015】ここで、リング状磁石を包むように放電防止用陽極を配置し、かつ、該磁石が設けられている領域以外の陰極外周面を絶縁物で満して、該磁石が配置された領域での放電が生じないようになっている。また、該プラスチック容器支持用絶縁物は、該容器を支持することができ、かつ、該第一陰極部分と該内部陽極とに少なくとも一部接触して、絶縁できると共に、該プラスチック容器内が真空中に排気可能となるような形態のものであればよい。

【0016】本発明の装置によれば、真空排気後、プラスチック容器内の内部陽極に設けられたガス噴出孔より炭化水素ガスを導入し、第一及び第二陰極に高周波電源、又は低周波電源、又は直流負電源により電位を印加すると、プラスチック容器内にマグネトロン放電が持続し、容器内壁に硬くて緻密な、耐薬品性に優れたDLC膜が非常にはやい生成速度で形成される。

【0017】本発明に従って処理可能なプラスチック容器には、ポリエチレンテレフタレート樹脂製容器、ポリオレフィン樹脂製容器等のいろいろなプラスチックからなるプラスチック容器が含まれる。

【0018】また、リング状磁石としては、永久磁石や、電磁石を用いることができる。

【0019】本発明のDLC膜形成方法及び製造装置によれば、プラスチック容器内壁面にマグネトロンプラズマCVD法を用いてDLC膜を被覆することができるので、容器壁を通してのガスの透過が阻止されるため、容器内の液体の変質がなくなり、長期保存が可能となる。また、容器内壁面は硬質膜で被覆されるため、該容器は洗浄にも耐え、繰り返し使用が可能である。

【0020】また、本発明によれば、マグネトロンプラズマCVDによるDLC膜の生成のため、通常のCVDに比べて被覆の生成速度が格段にはやくなるという生産上の大きな利点がある。

【0021】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

【0022】(実施例1)図1は、本発明のダイヤモンド状炭素膜形成装置の模式的断面図を示すものであり、真空槽1内にプラスチック容器、放電用電極、磁石等が設けられている。プラスチック容器2は容器支持用絶縁物3の上に容器の口部先端の一部で支えられるように置かれ、口部と陽極4(接地電位)とが接していない部分を設けることにより容器内が真空中に排気可能となっている。第一陰極5は固定されており、プラスチック容器2を容器の口部の方から内部陽極4が容器内に収まるように第一陰極内に入れて容器支持用絶縁物3の上に置いた後、第二陰極6で蓋をすると、第一及び第二陰極が一体物の陰極になるように構成されている。陰極5及び6の形状は、少なくともそのプラスチック容器の外壁面に対面する内壁面がプラスチック容器外壁形状の輪郭に沿ったようになっている。また、陽極7は陰極5及び6の外側周辺に設けられた複数のリング状磁石8を包むように配置され、その端部が陰極5及び6に近くなるようにされ、かつ、磁石8が設けられている領域以外の陰極5及び6の外側周辺を絶縁物9で満して、磁石8が配置された領域での放電が発生しないようにしてある。

【0023】上記装置を用いてDLC膜を形成せしめた。まず、真空槽1を $10^{-3}$ Pa程度に排気した後、原料ガス噴出孔10からアセチレンガスを導入し、26Paの圧力にした。その後、陰極5及び6に高周波電源11から13.56MHzの高周波電位を出力500Wで印加してマグネトロン放電を起させ、プラスチック容器2の内壁面にはやい速度で硬くて緻密な、耐薬品性に優れたDLC膜を生成させた。用いたプラスチック容器はポリエチレンテレフタレート樹脂ボトルである。30秒間の成膜により厚さ約700nmのDLC膜が得られた(成膜速度23.3nm/s)。また、上記装置から磁石8を取り除いて行った通常のCVDによる場合には、前記と同様の操作により、30秒間の成膜で厚さ約140nmのDLC膜が生成された(成膜速度4.66nm/s)。すなわち、マグネトロン方式を用いることにより生成速度を約5倍にすることができた。

【0024】(実施例2)実施例1と同様の方法を繰り返したが、原料ガスとしてアセチレンの代りにベンゼンを用いた。真空槽1を $10^{-3}$ Pa程度に排気した後、ガス噴出孔10からベンゼンガスを導入して高周波電位を印加し、マグネトロン放電を起させてDLC膜を生成した。ベンゼンガス圧力26Pa、高周波電力500W、20秒間の成膜で容器内壁に生成したDLC膜の厚さは約1400nmであった(成膜速度70.0nm/s)。また、磁石を取り除いた通常のCVDによる場合には、膜厚は約260nmであった(13.0nm/s)。この様にベンゼンガスを用いた場合もマグネトロンプラズマCVDによる成膜速度は通常のCVDの約5倍であった。

【0025】(実施例3)ポリオレフィン樹脂ボトルを用いて実施例1と同一成膜条件でDLC膜の生成を行った。マグネトロン方式では30秒間の成膜により約680nmのDLC膜が形成された(成膜速度22.6nm/s)。一方、磁石を取り除いた状態では、30秒間の成膜で約130nmのDLC膜が得られた(4.33nm/s)。この結果は、ポリエチレンテレフタレート樹脂ボトルの場合の実施例1とほぼ同じであり、ボトルの材質によらないことが確認できた。

【0026】実施例1及び2から、原料ガスの違いを比べてみると、DLC膜の生成速度は、マグネトロンプラズマCVD及び通常のCVDのいずれにおいても、ベンゼンの場合の生成速度がアセチレンの場合の約3倍という大きな値であった。

【0027】プラスチック容器内壁面に硬くて、緻密な、かつ耐薬品性にも優れたDLC膜を被覆することにより、ガスバリア性に優れた、種々の薬品にも使用可能な、また、繰り返し使用可能な容器とすることができる。DLC膜の生成法としてマグネトロンプラズマCVD法を用いることにより生成速度が非常にはやい、生産効率のよい製造方法とができる。

【0028】なお、上記実施例では原料ガスにはアセチレン及びベンゼンを用いたが、その代りにメタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、エイコサンのような飽和炭化水素、もしくはエチレン、プロピレン、メチアセチレンのような不飽和炭化水素、もしくはトルエン、ナフタレンのような芳香族炭化水素の単体ガス、又はそれらの混合ガスを用いても上記実施例の場合と同様な結果が得られる。また、上記原料炭化水素ガスの導入と同時に水素、窒素、酸素もしくはアルゴンガスの単体ガス又はそれらの混合ガスを導入しても、上記実施例の場合と同様な結果が得られる。

【0029】上記実施例では陰極に13.56MHzの高周波電位を印加して放電を起させたが、他の周波数の低周波あるいは高周波電位を印加しても、又は負の直流高電圧を印加しても上記実施例の場合と同様な結果が得られる。

【0030】さらに、上記実施例では、プラスチック容器としてポリエチレンテレフタレート樹脂及びポリオレフィン樹脂からなるボトルを用いたが、それらに代わりアクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂等のいろいろなプラスチックからなるプラスチック容器を用いても、上記実施例の場合と同様な結果が得られる。

【0031】上記実施例ではリング状永久磁石を用いたが、それに代わり電磁石を用いてもよい。

【0032】

【発明の効果】本発明のダイヤモンド状炭素膜形成方法及び製造装置によれば、プラスチック容器内壁にDLC膜を形成するプラズマCVD法において、放電領域に磁場を発生させ、それによりマグнетロン放電を持続させることを特徴としているので、プラズマは増強されて原料である炭化水素ガスの分解が効率よく行われ、従ってDLC膜の生成速度が非常に大きくなる。プラスチック容器内壁には炭化水素イオン種、炭素イオン、水素イオンが高速で入射するため緻密なDLC膜が形成される。これによりプラスチック容器はガスバリヤー性、耐薬品性に優れたものとなるなどの効果を奏する。

## 図の説明

---

### 【図面の簡単な説明】

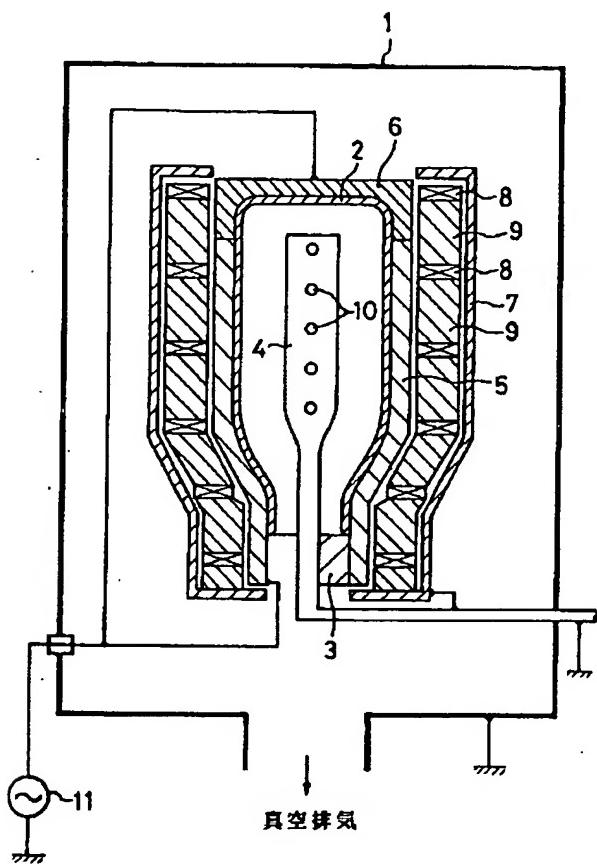
【図1】本発明の実施例におけるDLC膜の製造に使用する装置の模式的断面図である。

### 【符号の説明】

- 1 真空槽 2 プラスチック容器
- 3 容器支持用絶縁物 4 内部陽極
- 5 第一陰極 6 第二陰極
- 7 陽極 8 リング状磁石
- 9 絶縁物 10 ガス噴出孔
- 11 高周波電源

図面

【図1】



真空排氣